WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

H01M 4/50, 4/52, 4/62, 10/40

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/70694

A1

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

23. November 2000 (23.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/03682

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. April 2000 (25.04.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 22 522.2

15. Mai 1999 (15.05.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OESTEN, Rüdiger [DE/DE]; Riedbahnstrasse 75, D-64331 Weiterstadt (DE). HEIDER, Udo [DE/DE]; Lagerstrasse 37a, D-64560 Riedstadt (DE). KUHNER, Andreas [DE/DE]; Barkhausstrasse 22, D-64289 Darmstadt (DE). LOTZ, Natascha [DE/DE]; Wixhäuser Strasse 12a, D-64390 Erzhausen (DE). AMANN, Anja [DE/DE]; Erbacher Strasse 28, D-64395 Brensbach (DE). NIEMANN, Marlies [DE/DE]; Sandgasse 98A, D-64347 Griesheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; D-64271 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: LITHIUM-MIXED OXIDE PARTICLES COATED WITH METAL-OXIDES
- (54) Bezeichnung: MIT METALLOXIDEN BESCHICHTETE LITHIUM-MISCHOXID-PARTIKEL

(57) Abstract

The invention relates to lithium-mixed oxide particles coated with metal-oxide. Said particles are used to improve the characteristics of electrochemical cells. The invention relates to undoped and doped mixed oxides which are selected from the group Li(MnMe₂)₂O₄, Li(CoMe_z)O₂, Li(Ni_{1-x-y}Co_xMe_y)O₂ as cathode material. Me means at least one metal cation from the groups IIa, IIIa, IVa, IIb, IIIb, IVb, VIb, VIIb, VIII of the periodic table. Copper, silver, nickel, magnesium, zinc, aluminium, iron, cobalt, chromium, titanium and zircon are especially useful cations. Lithium is especially useful for the spinel compositions. The present invention also relates to lithium intercalations and insertion compounds that can be used for 4V-cathodes and have improved high temperature characteristics, especially at temperatures above room temperature. The invention further relates to the production and utilisation thereof, especially as cathode material in electrochemical cells. Various metal-oxides, especially oxides or mixed oxides of Zr, Al, Zn, Y, Ce, Sn, Ca, Si, Sr, Mg and Ti and the mixtures thereof, such as ZnO, CaO, SrO, SiO₂, CaTiO₃, MgAl₂O₄, ZrO₂, Al₂O₃, Ce₂O₃, Y₂O₃, SnO₂, TiO₂ and MgO for instance, can be used as coating materials. It has been found that the undesired reactions of the electrolyte with the electrode materials can be significantly hindered by means of the coating with said metal-oxides.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft mit Metalloxid beschichtete Lithium-Mischoxid-Partikel zur Verbesserung der Eigenschaften elektrochemischer Zellen. Sie betrifft undotierte und dotierte Mischoxide als Kathodenmaterialien, ausgewählt aus der Gruppe Li(MnMe_z)₂O₄, Li(CoMe_z)O₂, Li(Ni_{1-x-y}Co_xMe_y)O₂, wobei Me mindestens ein Metallkation aus den Gruppen IIa, IIIa, IVa, IIb, IIIb, IVb, VIIb, VIII des Periodensystems bedeutet. Besonders geeignete Metallkationen sind Kupfer, Silber, Nickel, Magnesium, Zink, Aluminium, Eisen, Cobalt, Chrom, Titan und Zirkon, für die Spinell-Verbindungen auch Lithium. Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung andere Lithium-Interkalatione und Insertions-Verbindungen, die für 4V-Kathoden geeignet sind mit verbesserten Hochtemperatureigenschaften, insbesondere bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur, deren Herstellung und Verwendung, insbesondere als Kathodenmaterial in elektrochemischen Zellen. Als Beschichtungsmaterialien sind verschiedene Metalloxide, insbesondere Oxide bzw. Mischoxide von Zr, Al, Zn, Y, Ce, Sn, Ca, Si, Sr, Mg und Ti sowie deren Mischungen, beispielsweise ZnO, CaO, SrO, SiO2, CaTiO3, MgAl2O4, ZrO2, Al₂O₃, Ce₂O₃, Y₂O₃, SnO₂, TiO₂ und MgO, geeignet. Es wurde gefunden, daß durch die Beschichtung mit den besagten Metalloxiden die unerwünschten Reaktionen des Elektrolyten mit den Elektrodenmaterialien stark gehemmt werden können.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	ÜA	Ukraine
BR	Brasilien	ΙL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten vor
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

MIT METALLOXIDEN BESCHICHTETE LITHIUM-MISCHOXID-PARTIKEL

Die Erfindung betrifft beschichtete Lithium-Mischoxid-Partikel zur Verbesserung der Hochtemperatur-Eigenschaften elektrochemischer Zellen.

Der Bedarf an wiederaufladbaren Lithium-Batterien ist hoch und wird in Zukunft noch sehr viel stärker ansteigen. Die Gründe hierfür sind die hohe erzielbare Energiedichte und das geringe Gewicht dieser Batterien. Anwendung finden diese Batterien in Mobiltelefonen, tragbaren Videokameras, Laptops etc.

Der Einsatz von metallischem Lithium als Anodenmaterial führt bekanntermaßen wegen der Dentritenbildung beim Auflösen und Abscheiden des Lithiums zu einer ungenügenden Zyklenfestigkeit der Batterie und zu einem erheblichen Sicherheitsrisiko (interner Kurzschluß) (J. Power Sources, 54 (1995) 151).

Die Lösung dieser Probleme geschah durch Ersatz der LithiummetallAnode durch andere Verbindungen, die reversibel Lithiumionen interkalieren können. Das Funktionsprinzip der Lithium-Ionen-Batterie beruht darauf, daß sowohl die Kathoden- als auch die Anodenmaterialien Lithiumionen reversibel interkalieren können. D. h. beim Laden wandern die Lithiumionen aus der Kathode, diffundieren durch den Elektrolyten und werden in der Anode interkaliert. Beim Entladen läuft derselbe Prozeß in umgekehrter Richtung ab. Aufgrund dieser Funktionsweise werden diese Batterien auch "Rocking-chair" oder Lithium-Ionen-Batterien genannt.

Die resultierende Spannung einer solchen Zelle wird bestimmt durch die Lithium-Interkalationspotentiale der Elektroden. Um eine möglichst hohe Spannung zu erreichen, muß man Kathodenmaterialien, die Lithiumionen bei sehr hohen Potentialen und Anodenmaterialien, die Lithiumionen bei sehr niedrigen Potentialen (vs. Li/Li⁺) interkalieren, verwenden.

Kathodenmaterialien, die diesen Anforderungen genügen, sind LiCoO₂ und LiNiO₂, welche eine Schichtstruktur aufweisen, und

10

15

25

35

LiMn₂O₄, welches eine kubische Raumnetzstruktur besitzt. Diese Verbindungen deinterkalieren Lithiumionen bei Potentialen um 4V (vs Li/Li⁺). Bei den Anodenverbindungen erfüllen bestimmte Kohlenstoff-Verbindungen wie z. B. Graphit die Anforderung eines niedrigen Potentials und einer hohen Kapazität.

Anfang der neunziger Jahre brachte die Firma Sony eine Lithium-Ionen-Batterie auf den Markt, die aus einer Lithiumcobaltoxid-Kathode, einem nicht-wäßrigem flüssigen Elektrolyten und einer Kohlenstoff-Anode besteht (Progr. Batteries Solar Cells, 9 (1990) 20).

Für 4V-Kathoden werden LiCoO₂, LiNiO₂ und LiMn₂O₄ diskutiert und eingesetzt. Als Elektrolyt werden Mischungen verwendet, die neben einem Leitsalz noch aprotische Lösungsmittel enthalten. Die am häufigsten verwendeten Lösungsmittel sind Ethylenkarbonat (EC), Propylenkarbonat (PC), Dimethylkarbonat (DMC), Diethylkarbonat (DEC) und Ethylmethylkarbonat (EMC). Obwohl eine ganze Reihe von Leitsalzen diskutiert werden, wird fast ausnahmslos LiPF₆ verwendet. Als Anode dient in der Regel Graphit.

Ein Nachteil der state-of-art Batterien ist, daß die 20 Hochtemperaturlagerfähigkeit und -zyklisierbarkeit schlecht ist. Die Gründe hierfür sind neben dem Elektrolyten die verwendeten Kathodenmaterialien, insbesondere der Lithium-Mangan-Spinell LiMn₂O₄.

Der Lithium Mangan Spinell ist jedoch als Kathode ist für Gerätebatterien ein vielversprechendes Material. Der Vorteil gegenüber LiNiO2-und LiCoO2-basierten Kathoden ist die verbesserte Sicherheit im geladenen Zustand, die Ungiftigkeit und die geringeren Kosten der Rohmaterialien. 30

Nachteilig bei dem Spinell sind seine geringere Kapazität und seine ungenügende Hochtemperaturlagerfähigkeit und damit verbunden schlechte Zyklenfestigkeit bei hohen Temperaturen. Als Grund hierfür wird die Löslichkeit des zweiwertigen Mangan im Elektrolyten angesehen (Solid State Ionics 69 (1994) 59; J. Power Sources 66 (1997) 129; J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2178). Im Spinell

LiMn₂O₄ liegt das Mangan in zwei Oxidationsstufen vor, nämlich dreiund vierwertig. Der LiPF₆-haltige Elektrolyt enthält immer auch Verunreinigungen von Wasser. Dieses Wasser reagiert mit dem Leitsalz LiPF₆ unter Bildung von LiF und sauren Komponenten, z.B. HF. Diese sauren Komponenten reagieren mit dem dreiwertigen Mangan im Spinell unter Bildung von Mn²⁺ und Mn⁴⁺ (Disproportionierung: 2Mn³⁺ → Mn²⁺ + Mn⁴⁺). Diese Degradation findet auch schon bei Raumtemperatur statt, beschleunigt sich aber mit zunehmender Temperatur.

10

15

5

Eine Möglichkeit, die Stabilität des Spinells bei hohen Temperaturen zu erhöhen, besteht darin, ihn zu dotieren. Beispielsweise kann man einen Teil der Manganionen durch andere, beispielsweise dreiwertige, Metallkationen ersetzen. Antonini et al. berichten, daß Spinelle, die mit Gallium und Chrom dotiert sind (beispielsweise Li_{1.02}Ga_{0.025}Cr_{0.025}Mn_{1.95}O₄) bei 55°C eine befriedigende Lager- und Zyklenstabilität zeigen (J. Electrochem. Soc, 145 (1998) 2726).

20

Einen ähnlichen Weg beschreiten die Forscher von Bellcore Inc. Sie ersetzen einen Teil des Mangans durch Aluminium und zusätzlich einen Teil der Sauerstoffionen durch Fluoridionen ((Li_{1+x}Al_yMn_{2-x-y})O_{4-z}F_z). Auch diese Dotierung führt zu einer Verbesserung der Zyklenstabilität bei 55°C (WO 9856057).

25

Ein anderer Lösungsansatz besteht darin, die Oberfläche des Kathodenmaterials zu modifizieren. In US 5695887 werden Spinellkathoden vorgeschlagen, die eine reduzierte Oberfläche aufweisen und deren katalytische Zentren durch Behandlung mit Chelatbildnern, z.B. Acetylaceton, abgesättigt werden. Solche Kathodenmaterialien zeigen deutlich reduzierte Selbstentladung und verbesserte Lagerfähigkeit bei 55°C. Die Zyklenfestigkeit bei 55°C wird nur leicht verbessert (Solid State Ionics 104 (1997) 13).

30

35

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Kathodenpartikel mit einer Schicht zu überziehen, beispielsweise einem Lithiumborat-Glas (Solid State Ionics 104 (1997) 13). Hierfür wird ein Spinell in eine methanolische Lösung von H₃BO₃, LiBO₂*8H₂0 und LiOH*H₂O

gegeben und bei 50-80°C gerührt, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft ist. Anschließend wird das Pulver auf 600-800°C erhitzt. um die Umsetzung in das Borat zu gewährleisten. Die Lagerfähigkeit bei hohen Temperaturen wird dadurch verbessert. Eine verbesserte Zyklenfestigkeit wurde jedoch nicht gefunden.

5

10

In WO 98/02930 werden undotierte Spinelle mit Alkalimetallhydroxid-Lösungen behandelt. Anschließend wird der behandelte Spinell in einer CO₂ Atmosphäre erhitzt, um aus den anhaftenden Hydroxiden die entsprechenden Karbonate zu machen. Die so modifizierten Spinelle zeigen verbesserte Hochtemperatur-lagerfähigkeit als auch verbesserte Zyklenfestigkeit bei hohen Temperaturen.

Die Beschichtung von Elektroden zur Verbesserung von verschiedenen Eigenschaften von Lithium Ionen Batterien ist schon 15 öfters beschrieben worden.

Beispielsweise wird die Kathode und/oder Anode in der Weise beschichtet, daß auf den Stromableiter das Aktivmaterial zusammen mit Binder und einem leitfähigen Material aufpastiert wird.

- Anschließend wird eine Paste, bestehend aus dem 20 Beschichtungsmaterial, Binder und/oder Lösungsmittel auf die Elektrode aufgebracht. Als Beschichtungsmaterialien werden anorganische und oder organische Materialien, die leitfähig sein können, benannt, z. B. Al₂O₃, Nickel, Graphite, LiF, PVDF etc.
- Lithium-Ionen-Batterien, die solcherart beschichtete Elektroden 25 enthalten, zeigen hohe Spannungen und Kapazitäten sowie eine verbesserte Sicherheitscharakteristik (EP 836238).

Ganz ähnlich wird auch in US 5869208 vorgegangen. Auch hier wird erst die Elektrodenpaste (Kathodenmaterial: Lithium Mangan Spinell) 30 hergestellt und auf den Stromableiter aufgebracht. Dann wird die Schutzschicht, bestehend aus einem Metalloxid und Binder, auf die Elektrode aufpastiert. Verwendete Metalloxide sind beispielsweise Aluminiumoxid, Titanoxid und Zirkonoxid.

35 In JP 08236114 wird ebenfalls erst die Elektrode hergestellt, vorzugsweise LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂ als Aktivmaterial, und dann eine

35

Oxidschicht durch Sputtern, Vakuum Verdampfung oder CVD aufgebracht.

- In JP 09147916 wird eine Schutzschicht, bestehend aus festen
 Oxidpartikeln, beispielsweise MgO, CaO, SrO, ZrO₂, Al₂O₃ SiO₂, und
 einem Polymer, auf die Seite des Stromableiters aufgebracht, die die
 Elektrode enthält. Dadurch werden hohe Spannungen und eine hohe
 Zyklenfestigkeit erreicht.
- Ein anderer Weg wird in JP 09165984 beschritten. Als
 Kathodenmaterial dient der Lithium Mangan Spinell, der mit Boroxid beschichtet wird. Diese Beschichtung wird während der Spinell-Synthese erzeugt. Hierzu werden eine Lithium-, Mangan- und Borverbindung in einer oxidierenden Atmosphäre calciniert. Die so erhaltenen Boroxid-beschichteten Spinelle zeigen keine
 Manganauflösung bei hohen Spannungen.
 - Es wird aber nicht nur mit oxidischen Materialien beschichtet, sondern auch mit Polymeren wie in JP 07296847 zur Verbesserung der Sicherheitscharakteristik beschrieben. In JP 08250120 erfolgt die Beschichtung mit Sulfiden, Seleniden und Telluriden zur Verbesserung der Zyklen-Performance und in JP 08264183 mit Fluoriden zur Verbesserung der Zyklenlebensdauer.
- Aufgabe der vortiegenden Erfindung ist es, Elektrodenmaterialien zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht besitzen und bei hohen Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur, verbesserte Lagerfähigkeit und Zyklenfestigkeit aufweisen.
- Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch Lithium-Mischoxid Partikel, welche mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichtet sind.
 - Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Beschichtung der Lithium-Mischoxid-Partikel und die Anwendung in elektrochemischen Zellen, Batterien und sekundären Lithiumbatterien.

10

Die vorliegende Erfindung betrifft undotierte und dotierte Mischoxide als Kathodenmaterialien ausgewählt aus der Gruppe Li(MnMe_z)₂O₄, Li(CoMe_z)O₂, Li(Ni_{1-x-y}Co_xMe_y)O₂, wobei Me mindestens ein Metallkation aus den Gruppen IIa, IIIa, IVa, IIb, IIIb, IVb, VIb, VIIb, VIII des Periodensystems bedeutet. Besonders geeignete Metallkationen sind Kupfer, Silber, Nickel, Magnesium, Zink, Aluminium, Eisen, Cobalt, Chrom, Titan und Zirkon, für die Spinell-Verbindungen auch Lithium. Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung andere Lithium-Interkalations und Insertions-Verbindungen die für 4V-Kathoden geeignet sind mit verbesserten Hochtemperatureigenschaften, insbesondere bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur, deren Herstellung und Verwendung, insbesondere als Kathodenmaterial in elektrochemischen Zellen.

- In der vorliegenden Erfindung werden die Lithium-Mischoxid-Partikel, um eine verbesserte Lagerfähigkeit und Zyklisierbarkeit bei hohen Temperaturen (oberhalb der Raumtemperatur) zu erhalten, mit Metalloxiden beschichtet.
- Als Beschichtungsmaterialien sind verschiedene Metalloxide, insbesondere Oxide bzw. Mischoxide von Zr, Al, Zn, Y, Ce, Sn, Ca, Si, Sr, Mg und Ti sowie deren Mischungen, beispielsweise ZnO, CaO, SrO, SiO₂, CaTiO₃, MgAl₂O₄, ZrO₂, Al₂O₃, Ce₂O₃, Y₂O₃, SnO₂, TiO₂ und MgO, geeignet.
- Es wurde gefunden, daß durch die Beschichtung mit den besagten Metalloxiden die unerwünschten Reaktionen des Elektrolyten mit den Elektrodenmaterialien stark gehemmt werden können.
- Überraschend wurde gefunden, daß es durch die Beschichtung der Lithium-Mischoxid-Partikel zur deutlichen Verbesserung der Hochtemperaturzyklenstabilität der daraus gefertigten Kathoden kommt. Dies führt fast zur Halbierung des Kapazitätsverlustes pro Zyklus des beschichteten Kathodenmaterials gegenüber unbeschichteten Kathodenmaterialien.

25

30

35

WO 00/70694 PCT/EP00/03682

Zusätzlich konnte eine verbesserte Lagerfähigkeit oberhalb der Raumtemperatur gefunden werden. Mit Metalloxiden beschichtete Spinelle weisen eine deutlich reduzierte Manganauflösung auf.

- Desweiteren wurde gefunden, daß die Beschichtung der einzelnen Partikel gegenüber der Beschichtung der Elektrodenbänder einige Vorteile hat. Bei Beschädigung des Elektrodenmaterials kann bei den beschichteten Bändern der Elektrolyt einen großen Teil des aktiven Materials angreifen, während bei der Beschichtung der einzelnen Partikel diese unerwünschten Reaktionen stark lokalisiert bleiben.
 - Mit dem Beschichtungsverfahren werden Schichtdicken zwischen 0,03 μm und 5 μm erzielt. Bevorzugte Schichtdicken sind zwischen 0,05 μm und 3 μm . Die Lithium-Mischoxid Partikel können ein- oder mehrfach beschichtet werden.
 - Die beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikel können mit den üblichen Träger- und Hilfsstoffen zu 4V-Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien verarbeitet werden.
- Zudem wird die Beschichtung bei dem Zulieferer durchgeführt, so daß der Batteriehersteller, die für das Beschichten notwendigen, Verfahrensänderungen nicht vornehmen muß.
 - Aufgrund der Beschichtung der Materialien ist auch die Verbesserung der Sicherheitsaspekte zu erwarten.
 - Durch die Beschichtung des Kathodenmaterials mit anorganischen Materialien, werden die unerwünschten Reaktionen des Elektrodenmaterials mit dem Elektrolyten stark gehemmt, und damit eine Verbesserung der Lagerfähigkeit und Zyklenfestigkeit bei höheren Temperaturen erreicht.
 - Das erfindungsgemäße Kathodenmaterial kann in sekundären Lithium-lonen-Batterien mit gängigen Elektrolyten eingesetzt werden. Geeignet sind z.B. Elektrolyte mit Leitsalzen ausgewählt aus der Gruppe LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂ oder LiC(CF₃SO₂)₃ und deren Mischungen. Die Elektrolyte können auch

organische Isocyanate (DE 199 44 603) zur Herabsetzung des Wassergehaltes enthalten. Ebenso können die Elektrolyte organische Alkalisalze (DE 199 10 968) als Additiv enthalten. Geeignet sind Alkaliborate der allgemeinen Formel

5

15

35

$$Li^{\dagger} B^{-}(OR^{1})_{m}(OR^{2})_{p}$$

worin.

m und p 0, 1, 2, 3 oder 4 mit m+p=4 und R¹ und R² gleich oder verschieden sind,

gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes haben, oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

- jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder
- jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder einbis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

haben und

Hal F, Cl oder Br

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann, bedeuten. Ebenso geeignet sind Alkalialkoholate der allgemeinen Formel

Li⁺ OR⁻

sind, worin R

die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes hat, oder

5

die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

10

15

die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

hat und

Hal F, Cl, oder Br,

20

und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann.

25

Auch Lithiumkomplexsalze der Formel

30

wobei

35

R¹ und R² gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

5

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

10

15

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxylbenzoecarboxyl, Hydroxylnaphthalincarboxyl, Hydroxylbenzoesulfonyl und Hydroxylnaphthalinsulfonyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₆), Alkoxygruppen (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl. Br) substituiert sein kann, haben,

R³-R⁶ können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

20 fc

1. Alkyl (C₁ bis C₆),Alkyloxy (C₁ bis C₆) oder Halogen (F, Cl, Br)

2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen

25

Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

30

Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

die über folgendes Verfahren (DE 199 32 317) dargestellt werden

35

a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure versetzt wird, WO 00/70694

- 11 -

PCT/EP00/03682

b) das Zwischenprodukt aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,

c) das Zwischenprodukt aus b) mit Lithiumtetramethanolat-borat(1-),
 in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das
 Endprodukt isoliert wird, können im Elektrolyten enthalten sein.

Ebenso können die Elektrolyte Verbindungen der folgenden Formel (DE 199 41 566)

10 $[([R^{1}(CR^{2}R^{3})_{k}]_{A_{x}})_{y}Kt]^{+} N(CF_{3})_{2}$

wobei

5

Kt= N, P, As, Sb, S, Se

15 A= N, P, P(O), O, S, S(O), SO₂, As, As(O), Sb, Sb(O)

R¹, R² und R³

gleich oder verschieden

H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl C_nH_{2n+1}, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit 1-18
 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkinyl mit 1-18
 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl C_mH_{2m-1}, ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,

A kann in verschiedenen Stellungen in R¹, R² und/oder R³ eingeschlossen sein,

Kt kann in cyclischen oder heterocyclischen Ring eingeschlossen sein,

die an Kt gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein

35 mit

- 12 -

n= 1-18

3-7 m=

0, 1-6 k=

5

10

1 oder 2 im Fall von x=1 und 1 im Fall x=0

0,1 χ=

1-4 γ=

bedeuten, enthalten. Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalisalz der allgemeinen Formel

 $D^{+}N(CF_3)_2$ (II)15

> mit D⁺ ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel mit einem Salz der allgemeinen Formel

$$[([R^{1}(CR^{2}R^{3})_{k}]_{i}A_{x})_{y}Kt]^{+} \stackrel{\cdot}{-}E$$
 (III)

20 wobei

mit

Kt, A, R¹, R², R³, k, l, x und y die oben angegebene Bedeutung haben und

F, Cl, Br, I, BF₄, ClO₄, AsF₆, SbF₆ oder PF₆ 25 -E

bedeutet, umgesetzt wird.

Aber auch Elektrolyte enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (DE 199 53 638)

30 X-(CYZ)_m-SO₂N(CR¹R²R³)₂

H, F, CI, C_nF_{2n+1} , C_nF_{2n-1} , $(SO_2)_kN(CR^1R^2R^3)_2$ X 35

> H, F, Cl Y

WO 00/70694 PCT/EP00/03682

- 13 -

Z H, F, Cl

R¹, R², R³ H und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl

m 0-9 und falls X=H, m≠0

n 1-9

5

25

30

35

k 0, falls m=0 und k=1, falls m=1-9,

hergestellt durch die Umsetzung von teil- oder perfluorierten
Alkysulfonylfluoriden mit Dimethylamin in organischen Lösungsmitteln sowie Komplexsalze der allgemeinen Formel (DE 199 51 804)

M*+[EZ]*-

worin bedeuten:

x, y 1, 2, 3, 4, 5, 6

Mx+ ein Metallion

einer Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe $BR^1R^2R^3,\,AIR^1R^2R^3,\,PR^1R^2R^3R^4R^5,\,AsR^1R^2R^3R^4R^5,\,VR^1R^2R^3R^4R^5,$

R¹ bis R⁵ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

•

eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes (C_1 bis C_8) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann,

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C₁ bis C₈) oder F, Cl, Br substituiert sein kann eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C₁ bis C₈) oder F, CI, Br substituiert sein kann, haben können und

Z OR^6 , NR^6R^7 , $CR^6R^7R^8$, OSO_2R^6 , $N(SO_2R^6)(SO_2R^7)$, $C(SO_2R^6)(SO_2R^7)(SO_2R^8)$, $OCOR^6$, wobei

R⁶ bis R⁸ gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie R¹ bis R⁵ haben, hergestellt durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Adukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-lmid, -Methanid oder -Triflat, können verwendet werden.

Auch Boratsalze (DE 199 59 722) der allgemeinen Formel

20

25

15

5

$$M^{x+} \begin{bmatrix} R^4 & R^1 \\ & B & R^2 \end{bmatrix}_{x_{f_3}}$$

worin bedeuten:

М

ein Metallion oder Tetraalkylammoniumion

x,y 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

R¹ bis R⁴ gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine
Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunder Alkoxyoder Carboxyreste (C₁-C₀) können enthalten sein. Hergestellt werden
diese Boratsalze durch Umsetzung von Lithiumtetraalkoholatborat
oder einem 1:1 Gemisch aus Lithiumalkoholat mit einem
Borsäureester in einem aprotischen Lösungsmittel mit einer
geeigneten Hydroxyl- oder Carboxylverbindung im Verhältnis 2:1 oder
4:1.

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung erläutert.

Verfahren zur Beschichtung von Kathodenmaterialien

4 V-Kathodenmaterialien, insbesondere Materialien mit
 Schichtstruktur (z.B. Li(CoMe_z)O₂ oder Li(Ni_{1-x-y}Co_xMe_y)O₂) und
 Spinelle (z.B. Li(MnMe_z)₂O₄), werden in polaren organischen
 Lösungsmitteln, wie z.B. Alkohole, Aldehyde, Halogenide oder
 Ketone, Spinelle auch in Wasser, suspendiert und in ein
 Reaktionsgefäß gegeben. Die Materialien können auch in unpolaren
 organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Cycloalkanen oder Aromaten,
 suspendiert werden. Das Reaktionsgefäß ist beheizbar und mit einem
 Rührer ausgestattet. Die Reaktionslösung wird auf Temperaturen
 zwischen 10 und 100°C, in Abhängigkeit vom Siedepunkt des
 Lösungsmittels, erwärmt.

Als Beschichtungslösung sind lösliche Metallsalze, ausgewählt aus der Gruppe der Zirkonium-, Aluminium-, Zink-, Yttrium-, Cer-, Zinn-, Calcium-, Silicium-, Strontium-, Titan- und Magnesiumsalze und deren Mischungen, die in organischen Lösungsmitteln, bzw. Wasser löslich sind, geeignet. Als Hydrolyselösung sind, entsprechend des verwendeten Lösungsmittels der Beschichtungslösung, Säuren, Basen oder Wasser geeignet.

Die Beschichtungslösung und die Hydrolyselösung werden langsam zudosiert. Die Dosiermengen und Geschwindigkeiten sind abhängig von den gewünschten Schichtdicken und den eingesetzten Metallsalzen. Um zu gewährleisten, daß die Hydrolysereaktion quantitativ abläuft, wird die Hydrolyselösung im Überschuß zugegeben.

Nach dem Ende der Reaktion wird die Lösung abfiltriert und das erhaltene Pulver getrocknet. Um eine vollständige Umsetzung in das Metalloxid sicherzustellen, muß das getrocknete Pulver noch calciniert werden. Das Pulver wird auf 400°C bis 1000°C, vorzugsweise auf 700 bis 850°C, erhitzt und 10 min bis 5 Stunden, vorzugsweise 20 bis 60 min, bei dieser Temperatur gehalten.

Die Beschichtung der Partikel kann ein- oder mehrfach durchgeführt werden. Dabei kann, falls gewünscht, die erste Beschichtung mit einem Metalloxid und die nächsten Beschichtungen mit den Oxiden anderer Metalle erfolgen.

5

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

10

15

20

25

30

<u>Beispiele</u>

Beispiel 1

5

10

15

20

25

35

Verfahren zur Beschichtung von Kathodenmaterialien mit ZrO2

100g Lithium-Mangan-Spinell, SP30 Selectipur® der Firma Merck, und 500ml Ethanol, welches als Lösungsmittel dient, werden in einen 2 Literkolben gegeben. Dieser Kolben taucht in ein Wasserbad ein und ist mit einem Rührwerkzeug versehen. Das Wasserbad wird auf 40°C erhitzt.

Als Beschichtungslösung dient Tetrapropylorthozirkonat (26,58 g), welches in Ethanol (521, 8 ml) gelöst wird. Als Hydrolyselösung dient Wasser (14,66 g). Beide Lösungen werden langsam zudosiert. Die Zirkonpropylatzugabe ist nach ca. 6,5 Stunden beendet. Um zu gewährleisten, daß die Hydrolysereaktion auch quantitativ abläuft, wird zur Nachhydrolyse noch weitere 16,2 Stunden Wasser (36,4 g) zugegeben.

Nach Ende der Reaktion wird die ethanolische Lösung abfiltriert und das erhaltene Pulver bei ca. 100°C getrocknet. Um eine vollständige Umsetzung in das ZrO₂ sicherzustellen, muß das getrocknete Pulver noch calciniert werden. Daher wird nach der Trocknung das Pulver auf 800°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gehalten.

Beispiel 2:

30 Lagertest bei erhöhten Temperaturen

Es werden kommerziell erhältliche Spinell-Kathodenpulver, SP30 und SP35 Selectipur® von Merck, eingesetzt. Die Proben, SP30, unbehandelt und mit ZrO₂-beschichteter SP30, werden jeweils in eine 1-Liter Aluminiumflasche gegeben (ca. 3g Probe) und mit 30ml Elektrolyt versetzt (LP600 Selectipur® von Merck, EC:DEC:PC 2:1:3

10

15

20

1M LiPF₆). Anschließend werden die Aluminiumflaschen gasdicht verschlossen. Diese Vorbereitungen werden alle in einer mit Argon gespülten Glove-Box durchgeführt. Die so vorbereiteten Flaschen werden dann aus der Glove-Box ausgeschleust und in einem Trockenschrank bei 80°C 6 bzw. 13 Tage gelagert. Nach Beendigung des Lagertests werden die auf Raumtemperatur abgekühlten Aluminiumflaschen wieder in die Glove-Box eingeschleust und dort geöffnet. Der Elektrolyt wird abfiltriert und die im Elektrolyt gelöste Manganmenge wird mittels ICP-OES quantitativ bestimmt.

In Tabelle 1 sind die Analysenergebnisse der unbeschichteten und beschichteten Lithium-Mangan-Spinelle gegenübergestellt.

	SP30 unbeschichtet SP30 beschie mit ZrO ₂		
Raumtemperatur, 15 Tage	5ppm	3ppm	
80°C, 6 Tage	220ppm	100ppm	
80°C, 13 Tage	460ppm	140ppm	

Tabelle 1: Ergebnisse der Manganbestimmung

Die Manganauflösung bei den nicht beschichteten Spinellen ist sehr stark und nimmt mit zunehmender Zeit weiter zu. Bei den beschichteten Spinellen dagegen ist die Manganauflösung deutlich reduziert sowohl in absoluten Zahlen als auch als Funktion der Lagerzeit. Die deutliche Verbesserung der Hochtemperaturlagerfähigkeit auf Grund der Metalloxidbeschichtung für diese Kathodenmaterialien ist klar nachweisbar.

Beispiel 3:

Zyklisieren bei hohen Temperaturen

Das nach Beispiel 1 hergestellte, beschichtete Kathodenpulver, und als Vergleich ein unbeschichtetes Material SP30 Selectipur® von Merck, werden bei 60°C zyklisiert.

Zur Elektrodenherstellung wird das Kathodenpulver mit 15% Leitruß und 5% PVDF (Bindermaterial) gut vermischt. Die so hergestellte Paste wird auf ein Aluminiumnetz, welches als Stromableiter dient, aufgetragen und über Nacht bei 175°C unter Argonatmosphäre und vermindertem Druck getrocknet. Die getrocknete Elektrode wird in der mit Argon gespülten Glove-Box eingeschleust und die Meßzelle eingebaut. Als Gegen- und Referenzelektrode dient Lithiummetall.

15 Als Elektrolyt wird LP 50 Selectipur® von Merck verwendet (1M LiPF₆ in EC:EMC 50:50 Gew.-%). Die Meßzelle mit den Elektroden und dem Elektrolyt wird in einen Stahlbehälter gestellt, der gasdicht verschlossen wird. Die so hergestellte Zelle wird aus der Glove-Box ausgeschleust und in einen Klimaschrank gestellt, der auf 60°C eingestellt wird. Nach Anschluß der Meßzelle an einen Potentiostaten/Galvanostaten wird die Elektrode gezykelt (Laden:

5 Stunden, Entladen: 5 Stunden).

Das Ergebnis ist, daß die Zyklenstabilität des unbeschichteten Spinells geringer als die des beschichteten ist.

In den ersten 5 Zyklen laufen irreversible Reaktionen wie zum Beispiel Filmbildung auf Kathode und Anode ab, so daß sie für die Berechnung nicht herangezogen werden. Der Kapazitätsverlust pro Zyklus des unbeschichteten Spinells ist dann 0,78 mAh/g, während der ZrO₂-beschichtete Spinell nur 0,45 mAh/g pro Zyklus verliert. Dies ist fast eine Halbierung des Kapazitätsverlustes pro Zyklus. Dies zeigt, daß die Hochtemperaturzyklenstabilität der Kathodenpulver durch Beschichtung mit Oxiden deutlich verbessert ist.

30

- 20 -

Patentansprüche

PCT/EP00/03682

5

20

35

WO 00/70694

- 1. Lithium-Mischoxid-Partikel, dadurch gekennzeichnet, daß diese mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichtet sind.
- 2. Lithium-Mischoxid-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel aus der Gruppe Li(MnMe_z)₂O₄, Li(CoMe_z)O₂, Li(Ni_{1-x-y}Co_xMe_z)O₂ und andere Lithium-Interkalations und Insertions-Verbindungen ausgewählt sind.
- 3. Lithium-Mischoxid-Partikel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide aus der Gruppe ZnO, CaO, SrO, SiO₂, CaTiO₃, MgAl₂O₄, ZrO₂, Al₂O₃, Ce₂O₃, Y₂O₃, SnO₂, TiO₂ und MgO ausgewählt sind.
 - Lithium-Mischoxid-Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicken der Metalloxide 0,05-3 μm betragen.
 - 5. Kathoden, im wesentlichen Lithium-Mischoxid-Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und übliche Träger- und Hilfsstoffe enthaltend.
- Verfahren zur Herstellung von mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, die Suspension mit einer Lösung einer hydrolysierbaren Metallverbindung und einer Hydrolyselösung versetzt und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden.
 - Verfahren zur Herstellung von mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide aus der

- Gruppe ZnO, CaO SrO, SiO₂, CaTiO₃, MgAl₂O₄, ZrO₂, Al₂O₃, Ce₂O₃, Y₂O₃, SnO₂, TiO₂ und MgO ausgewählt sind.
- 8. Verfahren zur Herstellung von mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyselösung Säuren, Basen oder Wasser sind.
- Verwendung von beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Kathoden mit verbesserter Lagerfähigkeit und Zyklenfestigkeit bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur.
 - 10. Verwendung von beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von 4V-Kathoden.
 - 11. Verwendung von beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in Elektroden für elektrochemische Zellen, Batterien und sekundäre Lithiumbatterien.

20

5

10

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern sal Application No PCT/EP 00/03682

A CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/50 H01M4/52	H01M4/62	H01M10/40	
According to	International Patent Classification (IPC) or to b	oth national classification	n and IPC	
	SEARCHED	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system fo H01M	ollowed by classification	symbols)	
	tion searched other than minimum documentation			
	ata base consulted during the international sea ternal, PAJ, WPI Data	nch (name of data base	and, where practical, search terms us	ed)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where	appropriate, of the releva	ant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 97 49136 A (WESTAIM 24 December 1997 (1997 page 5, line 6 -page 7	7-12-24)	S INC)	1-3,5, 9-11 6-8
x	claims; examples EP 0 511 632 A (SONY 0	 CORP)		1,2,5,6,
Y	4 November 1992 (1992- page 3, line 23 -page page 6, line 27 -page claims 2,3	4, line 1		8-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JA vol. 1997, no. 01, 31 January 1997 (1997- & JP 08 236114 A (SAN) 13 September 1996 (199	-01-31) /O ELECTRIC C 96-09-13)	O LTD),	1-3,5, 9-11
Y	cited in the applicati abstract	ion -/		6-8
X Furt	ther documents are listed in the continuation of		X Patent family members are list	ed in annex.
"A" docum consider "E" earlier filing "L" docum which citation other	ategories of cited documents: ent defining the general state of the ant which is dered to be of particular relevance document but published on or after the internat date ent which may throw doubts on priority claim(s) is cited to establish the publication date of anot in or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition means ent published prior to the international filing date than the priority date claimed	or Y on or e but	later document published after the is or priority date and not in conflict world to understand the principle or invention. document of particular relevance; the cannot be considered novel or can involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an document is combined with one or ments, such combination being obtain the art.	ith the application but theory underlying the lectaimed invention not be considered to document is taken alone to claimed invention inventive step when the more other such document is person skilled
	actual completion of the international search 8 August 2000		Date of mailing of the international 12/09/2000	search report
	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentl NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo n		Authorized officer	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interns al Application No
PCT/EP 00/03682

FCI/EF UU/U3082					
Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
EP 0 997 956 A (TODA KOGYO CORP) 3 May 2000 (2000-05-03) examples 13-15 table 3 claims 8,9	1-5,9-11				
AMATUCCI G G ET AL: "Surface treatments of Lil+xMn2-x04 spinels for improved elevated temperature performance" SOLID STATE IONICS,NL,NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, vol. 104, no. 1-2, 1 December 1997 (1997-12-01), pages 13-25, XP004126247 ISSN: 0167-2738 cited in the application Abschnitt 3.1. "Lithium borate coatings"	1-5,9-11				
EP 0 789 410 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND COLTD) 13 August 1997 (1997-08-13) column 10, line 56 -column 11, line 36	1-5,9-11				
	3 May 2000 (2000-05-03) examples 13-15 table 3 claims 8,9 AMATUCCI G G ET AL: "Surface treatments of Li1+xMn2-x04 spinels for improved elevated temperature performance" SOLID STATE IONICS,NL,NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, vol. 104, no. 1-2, 1 December 1997 (1997-12-01), pages 13-25, XP004126247 ISSN: 0167-2738 cited in the application Abschnitt 3.1. "Lithium borate coatings" EP 0 789 410 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 13 August 1997 (1997-08-13)				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Indormation on patent family members

Intern: al Application No PCT/EP 00/03682

Patent document cited in search report	1	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9749136	A	24-12-1997	AU 2947597 A CA 2257985 A EP 0907975 A	07-01-1998 24-12-1997 14-04-1999
EP 0511632	A	04-11-1992	JP 4329267 A JP 5013082 A DE 69223174 D DE 69223174 T	18-11-1992 22-01-1993 02-01-1998 18-06-1998
JP 08236114	Α	13-09-1996	NONE	
EP 0997956	Α	03-05-2000	JP 2000128540 A JP 2000169152 A	09-05-2000 20-06-2000
EP 0789410	Α	13-08-1997	JP 9213321 A JP 9213322 A JP 9245785 A DE 69701411 D DE 69701411 T US 5744266 A US 5928714 A	15-08-1997 15-08-1997 19-09-1997 20-04-2000 06-07-2000 28-04-1998 27-07-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: .ales Aktenzeichen PCT/EP 00/03682

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 H01M4/50 H01M4/52 H01M4/62 H01M10/40 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 HO1M Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Kategorie* 1-3,5,WO 97 49136 A (WESTAIM TECHNOLOGIES INC) X 9-11 24. Dezember 1997 (1997-12-24) Seite 5, Zeile 6 -Seite 7, Zeile 10 6-8 Ansprüche; Beispiele 1,2,5,6, X EP 0 511 632 A (SONY CORP) 4. November 1992 (1992-11-04) 8-11 Seite 3, Zeile 23 -Seite 4, Zeile 1 Seite 6, Zeile 27 -Seite 7, Zeile 21 Ansprüche 2,3 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN 1-3.5.X 9-11 vol. 1997, no. 01, 31. Januar 1997 (1997-01-31) & JP 08 236114 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 13. September 1996 (1996-09-13) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung 6-8 Y Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentfamilie T° Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständris des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Veröffentlichungen die Veröffentlichung soil oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht eröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 12/09/2000 18. August 2000 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Engl, H Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ialea Aktenzeichen
PCT/EP 00/03682

	PCT/EP 00/03682					
C.(Fortsetz	(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
(ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.			
E	EP 0 997 956 A (TODA KOGYO CORP) 3. Mai 2000 (2000-05-03) Beispiele 13-15 Tabelle 3 Ansprüche 8,9		1-5,9-11			
A	AMATUCCI G G ET AL: "Surface treatments of Lil+xMn2-x04 spinels for improved elevated temperature performance" SOLID STATE IONICS,NL,NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, Bd. 104, Nr. 1-2, 1. Dezember 1997 (1997-12-01), Seiten 13-25, XP004126247 ISSN: 0167-2738 in der Anmeldung erwähnt Abschnitt 3.1. "Lithium borate coatings"		1-5,9-11			
A	EP 0 789 410 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND COLTD) 13. August 1997 (1997-08-13) Spalte 10, Zeile 56 -Spalte 11, Zeile 36		1-5,9-11			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna Jes Aktenzeichen
PCT/EP 00/03682

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokumer	Datum der nt Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9749136	A 24-12-199	7 AU 2947597 A CA 2257985 A EP 0907975 A	07-01-1998 24-12-1997 14-04-1999
EP 0511632	A 04-11-199	2 JP 4329267 A JP 5013082 A DE 69223174 D DE 69223174 T	18-11-1992 22-01-1993 02-01-1998 18-06-1998
JP 08236114	A 13-09-199	6 KEINE	
EP 0997956	A 03-05-200	JP 2000128540 A JP 2000169152 A	09-05-2000 20-06-2000
EP 0789410	A 13-08-199	7 JP 9213321 A JP 9213322 A JP 9245785 A DE 69701411 D DE 69701411 T US 5744266 A US 5928714 A	15-08-1997 15-08-1997 19-09-1997 20-04-2000 06-07-2000 28-04-1998 27-07-1999